

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 063 251 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.12.2000 Patentblatt 2000/52

(51) Int. Cl.⁷: C08G 18/79, C08G 18/80

(21) Anmeldenummer: 00111894.2

(22) Anmeldetag: 13.06.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.06.1999 DE 19929064

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Laas, Hans-Josef, Dr.
50733 Köln (DE)
- Wilmes, Oswald, Dr.
51061 Köln (DE)
- Meier-Westhues, Hans-Ulrich, Dr.
51379 Leverkusen (DE)
- Ullrich, Martin
51375 Leverkusen (DE)
- Fischer, Konrad, Dr.
51519 Odenthal (DE)
- Freudenberg, Ulrich, Dr.
50259 Pulheim (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung Uretdiongruppen aufweisender Polyadditionsverbindungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur lösemittelfreien Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen.

EP 1 063 251 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur lösemittelfreien Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyadditionsverbindungen.

[0002] Als blockierungsmittelfreie Vernetzer für hoch wetterbeständige Polyurethan(PUR)Pulverlacke finden heute in zunehmendem Maße Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen Verwendung. Als Vernetzungsprinzip wird bei diesen Verbindungen die thermische Rückspaltung der Uretdionstrukturen in freie Isocyanatgruppen und deren anschließende Reaktion mit einem hydroxyfunktionellen Bindemittel genutzt.

[0003] Die Herstellung von Uretdionpulverlackvernetzern ist prinzipiell bekannt. Beispielsweise beschreibt die DE-A 24 20 475 Umsetzungsprodukte Uretdiongruppen-haltiger Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit difunktionellen und gegebenenfalls monofunktionellen, gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen tragenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen als blockierungsmittelfreie Vernetzer für PUR-Einbrennsysteme. Insbesondere bei der Umsetzung Uretdiongruppen-haltiger Polyisocyanate auf Basis aromatischer Diisocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), mit einfachen, gegebenenfalls Ethersauerstoff aufweisenden Diolen entstehen feste, als Pulverlackhärter geeignete Produkte, die Schmelzpunkte im Bereich von 140 bis 260°C aufweisen.

[0004] Da die Rückspaltung des Uretdionringes in Gegenwart von hydroxyfunktionellen Reaktionspartnern aber schon ab Temperaturen von etwa 110°C merklich einsetzt, lassen sich die beschriebenen, als Pulverlackvernetzer geeigneten Polyadditionsprodukte nicht in Schmelze, sondern nur in gegenüber Isocyanaten inerten Lösemitteln gelöst herstellen, was anschließend einen zusätzlichen Verfahrensschritt zur Abtrennung des Hilfslösemittels erforderlich macht.

[0005] Uretdiongruppen-haltige Pulverlackvernetzer, aufgebaut aus dem linearen, difunktionellen Uretdion des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexans (IPDI), einfachen, gegebenenfalls Ethersauerstoff aufweisenden Diolen und gegebenenfalls endständig Monoaminen oder Monoalkoholen, sind z.B. aus der EP-A 00 45 994, EP-A 00 45 996 und EP-A 00 45 998 bekannt. Bei der Herstellung dieser Polyadditionsprodukte darf eine Reaktionstemperatur von 110°C nicht überschritten werden, da sonst Rückspaltung der Uretdiongruppen eintritt. Insbesondere bei einem hohen Verlängerungsgrad, wie er für eine hohe Uretdionfunktionalität des Vernetzers und somit eine hohe Vernetzungsdichte erforderlich ist, d.h. wenn mindestens 70 % der NCO-Gruppen der difunktionellen IPDI-Uretdione unter Kettenverlängerung mit Diolen umgesetzt werden, entstehen jedoch Produkte, die Schmelzpunkte im Bereich dieser Rückspalttemperatur oder sogar darüber aufweisen. Solche Polyadditionsverbindungen lassen sich daher ebenfalls nur in Lösung mit einem nachfolgenden Ausdampfschritt sicher und

reproduzierbar herstellen.

[0006] Aber auch die in den genannten Veröffentlichungen beschriebenen IPDI-Uretdionpulverlackhärter, mit deutlich unterhalb der Rückspalttemperatur liegenden Schmelzpunkten im Bereich von etwa 80°C, besitzen bei der maximal erlaubten Reaktionstemperatur von 110°C noch so hohe Schmelzviskositäten, daß ihre Herstellung in der Schmelze aufgrund der ungenügenden Rührbarkeit im technischen Maßstab kaum möglich ist.

[0007] Lösemittelfrei herstellbare Uretdionpulverlackvernetzer werden erstmals in der EP-A 639 598 beschrieben. Dabei handelt es sich um spezielle, unter Verwendung Ester- und/oder Carbonatgruppen-haltiger Kettenverlängerungsmittel hergestellte Polyadditionsverbindungen, die sich durch besonders niedrige Schmelzviskositäten auszeichnen. Ähnlich niedrige Viskositäten weisen auch die in der EP-A 720 994 beschriebenen Dimerdiol-modifizierten Uretdionvernetzer auf, die sich ebenfalls bereits bei Temperaturen nur wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes problemlos in Schmelze rühren lassen. Die lösemittelfreie Herstellung der in beiden Veröffentlichungen beschriebenen Vernetzer gelingt bis zu einem Maßstab von mehreren hundert Kilogramm, ohne daß der Gehalt an freien NCO-Gruppen übermäßig ansteigt. Bei größeren Produktionsansätzen macht sich allerdings auch hier die Thermolabilität der Uretdionstrukturen nachteilig bemerkbar, wenn zum Austragen der Produktschmelze aus dem Reaktor längere Zeiten erforderlich werden. Mit zunehmender Verweildauer im Reaktionskessel steigt dann der NCO-Gehalt innerhalb einzelner Produktionspartien kontinuierlich an, während gleichzeitig der damit verbundene Molekulargewichtsabbau zu einer stetigen Abnahme der Glasübergangstemperatur führt. Die in der EP-A 639 598 bzw. EP-A 720 994 beschriebenen Uretdionvernetzer lassen sich aus diesem Grund in einem wirtschaftlich sinnvollen Maßstab nur mit stark schwankender Qualität erhalten.

[0008] Ein weiteres lösemittelfreies Herstellungsverfahren für Uretdionpulverlackvernetzer ist aus den EP-A 669 353, 669 354, 780 417 und 825 214 bekannt. Diese Veröffentlichungen beschreiben die kontinuierliche Umsetzung von Uretdionpolyisocyanaten mit (Polyester)diolen bzw. -polyolen und gegebenenfalls Monoalkoholen in speziellen Intensivknetern, beispielsweise Zweischneckenextrudern, bei für Uretdiongruppen extremen Temperaturen von bis zu 190°C. Da die Urethanisierung in diesem Temperaturbereich sehr rasch abläuft, kann die Verweilzeit der Produktschmelze in der Reaktionsschnecke so kurz gewählt werden, daß die Uretdionspaltung vernachlässigbar gering ist. Auf diese Weise erhält man Produkte konstanter Qualität mit hohem Uretdiongehalt und geringem Anteil an freien Isocyanatgruppen. Von Nachteil sind bei diesem Verfahren allerdings die sehr hohen Investitionskosten für geeignete Extruder sowie die vergleichsweise hohen Betriebs- und Wartungskosten.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues Verfahren zur Herstellung Uretdiongruppen aufweisender Polyadditionsprodukte zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile der Verfahren des Standes der Technik nicht aufweist. Das neue Verfahren sollte auf einfache Weise eine lösemittelfreie Herstellung von Uretdionpulverlackvernetzern konstanter Qualität ermöglichen, ohne daß dazu aufwendige und teure Mischaggregate benötigt werden. Diese Aufgabe konnte nun mit der Bereitstellung des nachfolgend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der überraschenden Beobachtung, daß sich blockierungsmittelfreie Uretdionpulverlackvernetzer ungeachtet ihrer zum Teil sehr hohen Schmelzviskosität lösemittelfrei, d. h. in der Schmelze, in einfachen statischen Mischern herstellen lassen, ohne daß es dabei zu einer merklichen Rückspaltung von Uretdiongruppen kommt. Dies war umso überraschender, da aus der EP-A 669 355 eine kontinuierliche lösemittelfreie Herstellung blockierter Polyurethan-Pulverlackvernetzer bekannt war, bei der sich in statischen Mischern lediglich Produkte herstellen lassen, die bei 130°C Schmelzviskositäten von $\leq 150\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise $\leq 100\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ und insbesondere $\leq 50\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweisen, während höherviskose Produktschmelzen nur in Intensivknetern verarbeitet werden können. Der Fachmann konnte daher keineswegs davon ausgehen, daß sich die thermolabilen, als Pulverlackvernetzer geeigneten Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen, die bei einer Temperatur von 130°C im allgemeinen Viskositäten von $400\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ oder mehr aufweisen, lösemittelfrei ohne merkliche Rückspaltung in einfachen statischen Mischern herstellen lassen. Vielmehr mußte angenommen werden, daß eine kontinuierliche lösemittelfreie Produktion derart hochviskoser Produkte entsprechend der Lehre der EP-A 669 354 ausschließlich in Intensiv-Knetern unter der Einwirkung hoher Scherkräfte möglich ist.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyadditionsprodukte, die unterhalb von 40°C in fester und oberhalb von 125°C in flüssiger Form vorliegen, durch Umsetzung von

A) Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer mittleren Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

B) weiteren Diisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit

C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 - 2000 mit einer (mittleren) Funktionalität von mindestens 2,0 oder Gemischen von Polyolen und

gegebenenfalls

D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8:1 bis 0,6:1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem statischen Mischer durchführt.

[0012] Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate einer mittleren Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0, wie sie sich in an sich bekannter Weise durch katalytische Dimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen einfacher Diisocyanate und vorzugsweise sich anschließende Abtrennung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses, beispielsweise durch Dünnschichtdestillation, erhalten lassen. Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) sind beliebige Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, beispielsweise solche des Molekulargewichtsbereiches 140 bis 400, geeignet, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3 und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

[0013] Als Katalysatoren zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) aus den genannten Diisocyanaten sind grundsätzlich alle bekannten, die Dimerisierung von Isocyanatgruppen katalysierenden Verbindungen geeignet, wie z.B. tertiäre organische Phosphine der in der US-PS 4 614 785, Kolonne 4, Zeilen 11 bis 47, oder DE-A 1 934 763 und 3 900 053 genannten Art, Tris-(dialkylamino)-phosphine der in der DE-A 3 030 513, DE-A 3 227 779 und DE-A 3 437 635 genannten Art, substituierte Pyridine der in der DE-A 1 081 895 und DE-A 3 739 549 genannten Art oder substituierte Imidazole oder Benzimidazole der in der EP-A 417 603 genannten Art.

[0014] Bevorzugte Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Diisocyana-

ten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der oben beispielhaft genannten Art oder Gemische solcher Polyisocyanate.

[0015] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von HDI und/oder IPDI.

[0016] Bei der an sich bekannten Herstellung der Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanate durch katalytische Dimerisierung der beispielhaft genannten Diisocyanate erfolgt oftmals in untergeordnetem Umfang gleichzeitig mit der Dimerisierungsreaktion eine Trimerisierungsreaktion unter Bildung von höher als difunktionellen, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten, was zur Folge hat, daß die mittlere NCO-Funktionalität der Komponente A), bezogen auf die freien NCO-Gruppen, vorzugsweise bei 2,0 bis 2,5 liegt.

[0017] Gegebenenfalls können beim erfindungsgemäßen Verfahren weitere Diisocyanate B) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um die oben beschriebenen, zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) geeigneten Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Diese Diisocyanate B) werden, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B) mitverwendet. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gemische an Ausgangskomponenten A) und B) stellen auch Lösungen von Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten in monomeren Diisocyanaten dar, wie man sie bei der oben beschriebenen Herstellung der Ausgangsverbindungen A) erhält, wenn man nach anteiliger katalytischer Dimerisierung auf die Abtrennung der überschüssigen, nicht umgesetzten Diisocyanate verzichtet. In diesem Fall kann der Anteil der Diisocyanate B) an der Gesamtmenge der Ausgangskomponenten A) und B) auch bis zu 70 Gew.-% betragen. Bevorzugte Diisocyanate B), wie sie gegebenenfalls beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden können, stellen Diisocyanate mit cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen dar. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

[0018] Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige Polyole des Molekulargewichtsbereiches von 62 - 2000, die eine (mittlere) OH-Funktionalität von mindestens 2,0 aufweisen oder Gemische solcher Polyole.

[0019] Geeignete Polyole C) sind beispielsweise einfache mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol

oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat aber auch einfache Ester- oder Etheralkohole, wie z.B. Hydroxyphenylvalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol.

[0020] Geeignete Ausgangsverbindungen C) sind auch die an sich bekannten Polyhydroxylverbindungen vom Polyester-, Polycarbonat-, Polyester碳酸- oder Polyethertyp.

[0021] Als Polyolkomponenten C) geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 134 bis 2000, vorzugsweise von 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, wie sie sich in an sich bekannter Art und Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise den obengenannten des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Carbonsäuren, entsprechenden Carbonsäureanhydriden, entsprechenden Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen.

[0022] Die zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendeten Säuren oder Säurederivate können aliphatisch, cycloaliphatisch und/oder aromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Säuren sind beispielsweise mehrwertige Carbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 118 bis 300 oder deren Derivate wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, dimere und trimere Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

[0023] Zur Herstellung der Polyesterpolyole können auch beliebige Gemische dieser beispielhaft genannten Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

[0024] Eine als Polyolkomponente C) bevorzugt eingesetzte Art von Polyesterpolyolen sind solche, wie sie sich in an sich bekannter Weise aus Lactonen und einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. den oben beispielhaft genannten, als Startermolekülen unter Ringöffnung herstellen lassen. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind beispielsweise β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ - und δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

[0025] Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polycarbonattyp stellen insbesondere die an sich bekannten Polycarbonatdiole dar, wie sie sich beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise solchen, wie sie oben in der Liste der mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 beispielhaft genannt sind, mit Diarylcarbonaten, wie z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen herstellen lassen.

[0026] Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylver-

bindungen vom Polyestercarbonattyp sind insbesondere die an sich bekannten Estergruppen- und Carbonatgruppen aufweisende Diole, wie sie beispielsweise gemäß der Lehre der DE-A 1 770 245 durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit Lactonen der oben beispielhaft genannten Art, insbesondere ϵ -Caprolacton und anschließende Reaktion der dabei entstehenden Polyesterdiole mit Diphenylcarbonat erhalten werden können.

[0027] Als Polyole C) geeignete Polyetherpolyole sind insbesondere solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 2000, vorzugsweise 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1,7 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,2 bis 20 Gew.-%, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyetherpolyole können beliebige mehrwertige Alkohole, wie die oben beschriebenen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, als Startermoleküle eingesetzt werden. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

[0028] Geeignete Polyetherpolyole sind auch die an sich bekannten Polyoxytetramethylenglykole, wie sie beispielsweise gemäß Angew. Chem. 72, 927 (1960) durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden können.

[0029] Als Ausgangsverbindungen C) ebenfalls geeignet sind Dimerdiole, wie sie in an sich bekannter Weise z.B. durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern gemäß der DE-A 1 768 313 oder anderen der in der EP-A 720 994 Seite 4, Zeile 33 bis Zeile 58 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können.

[0030] Bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäßen Verfahren sind die obengenannten einfachen mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, die genannten Polyester- oder Polycarbonatpolyole sowie beliebige Gemische dieser Polyolkomponenten.

[0031] Besonders bevorzugt kommen jedoch die oben innerhalb der Liste der einfachen mehrwertigen Alkohole genannten Diole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, Polyesterdiole oder Polycarbonatdiole des Molekulargewichtsbereiches 134 bis 1200 oder deren Gemische zum Einsatz.

[0032] Ganz besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Gemische der genannten Polyesterdiole mit bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Polyole C) an einfachen Diolen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300.

[0033] Beim erfindungsgemäßen Verfahren können gegebenenfalls auch noch weitere gegenüber Isocya-

natgruppen reaktive monofunktionelle Verbindungen D) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um einfache aliphatische bzw. cycloaliphatische Monoamine, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, die isomeren Butylamine, Pentylamine, Hexylamine und Octylamine, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Cyclohexylamin, die isomeren Methylcyclohexylamine sowie Aminomethylcyclohexan, sekundäre Monoamine, wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Bis(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin sowie Dicyclohexylamin oder Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole sowie Hydroxymethylcyclohexan.

[0034] Diese monofunktionellen Verbindungen D) kommen, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an gegenüber Isocyanaten reaktiven Ausgangsverbindungen C) und D) zum Einsatz.

[0035] Bevorzugte Ausgangsverbindungen D) für das erfindungsgemäße Verfahren sind die einfachen aliphatischen oder cycloaliphatischen Monoalkohole der genannten Art.

[0036] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanate A), gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Diisocyanate B), mit den Polyolen C) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktiven, monofunktionellen Verbindungen D) in dem genannten Äquivalent-Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8:1 bis 0,6:1, vorzugsweise 1,6:1 bis 0,8:1 umgesetzt.

[0037] Dazu werden die Ausgangsverbindungen in entsprechenden Mengen, gegebenenfalls vorgewärmt auf Temperaturen bis zu 120°C, vorzugsweise bis zu 90°C, mit Hilfe geeigneter handelsüblicher Pumpen, insbesondere pulsationsarmer Kolben-, Membran- oder Zahnpumpen, kontinuierlich einem statischen Mischer zudosiert. Dies kann in getrennten Eduktströmen erfolgen, bei Einsatz von mehr als zwei Ausgangsverbindungen kann es aber auch von Vorteil sein, mehrere Edukte, beispielsweise die isocyanatfunktionellen Ausgangsverbindungen A) und gegebenenfalls B) und/oder die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Ausgangsverbindungen C) und gegebenenfalls D), zu jeweils einem Eduktstrom zusammenzufassen.

[0038] Gegebenenfalls können den Ausgangsverbindungen dabei noch weitere Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden.

[0039] Zur Beschleunigung der Polyadditionsreaktion können beispielsweise die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren, beispielsweise tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin,

Benzyl dimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat, Zinn(II)-octanoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat und Molybdänglykolat, mitverwendet werden.

[0040] Diese Katalysatoren werden gegebenenfalls in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Ausgangsverbindungen eingesetzt.

[0041] Weitere Hilfs- und Zusatzmittel, die den Ausgangsverbindungen beim erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls zugesetzt werden können, sind beispielsweise die aus der Pulverlacktechnologie bekannten Verlaufsmittel, wie z.B. Polybutylacrylat oder solche auf Basis von Polysilikon, Lichtschutzmittel, wie z.B. sterisch gehinderte Amine, UV-Absorber, wie z.B. Benzotriazole oder Benzophenone sowie Farbstabilisatoren gegen die Gefahr der Überbrennvergilbung, wie z.B. gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisende, Trialkyl-, Triaryl- und/oder Trisalkylphenylphosphate.

[0042] Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung der Ausgangsverbindungen in einem statischen Mischer, d. h. in einem mit geeigneten Einbauten zum Homogenisieren von Flüssigkeiten ausgerüsteten, gegebenenfalls temperierbaren Strömungsrohr. Als Rohrleitungseinbauten können statische Mischelemente unterschiedlicher Bauform zum Einsatz kommen, die gegebenenfalls auch in beliebiger Reihenfolge hintereinander angeordnet sein können. Geeignete Typen statischer Mischelemente sind beispielsweise die bekannten verdichteten Blechelemente (Kenics-Mischer), Metallgewebepackungen, wie z.B. SMX-, SMXL- oder SMR-Mischer der Fa. Sulzer (Winterthur, Schweiz) oder beliebige andere Mischertypen, wie sie z.B. in Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) 285 - 291 beschrieben sind. Bevorzugt kommen die genannten SMX- und/oder SMXL-Mischer zum Einsatz.

[0043] Der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte statische Mischer ist vorzugsweise aus unterschiedlichen, gegebenenfalls getrennt temperierbaren Zonen aufgebaut und besteht zumindest aus einer Mischzone, in der die einzelnen Eduktströme zusammengeführt und innerhalb kurzer Zeit innig vermischt werden, sowie einer sich anschließenden Reaktionszone, in der die eigentliche Polyadditionsreaktion stattfindet. Um die in den jeweiligen Zonen einzuhaltenden Verweilzeiten bei einem gewünschten Durchsatz einzustellen, sind Länge und Durchmesser der eingebauten Mischelemente den betreffenden Verfahrensschritten speziell angepaßt.

[0044] In der Mischzone sind die statischen Mischelemente und der Reaktordurchmesser so dimensioniert, daß die Verweilzeit der Ausgangskomponenten in der Regel 0,1 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 0,5 bis 20 Sekunden, besonders bevorzugt 1 bis 10 Sekunden

beträgt. Die Mischelemente sind hier so gestaltet, daß bereits diese kurze Zeit ausreicht, um eine einwandfreie homogene Mischung der Edukte zu gewährleisten, bevor die Urethanisierungsreaktion einsetzt. Die Mischzone kann gegebenenfalls temperiert werden, wobei die Heiztemperatur bis zu 140°C, vorzugsweise bis zu 125°C, besonders bevorzugt bis zu 110°C betragen kann.

[0045] Die sich anschließende Reaktionszone muß so temperiert werden, daß die Produktschmelze jederzeit fließfähig bleibt, d. h. eine Temperatur oberhalb von 125°C, vorzugsweise eine Temperatur von 125 bis 200°C und besonders bevorzugt von 130 bis 180°C aufweist. Unter Berücksichtigung der Exothermie der Urethanisierungsreaktion genügen hierzu im allgemeinen Heiztemperaturen von 60 bis 180°C, vorzugsweise 70 bis 160°C, besonders bevorzugt 80 bis 140°C. Die statischen Mischelemente und der Reaktordurchmesser sind in der Reaktionszone so gestaltet, daß die Verweildauer der Reaktionsschmelze im allgemeinen 0,5 bis 30 Minuten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten und besonders bevorzugt 2 bis 10 Minuten beträgt. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung im allgemeinen abgeschlossen.

[0046] Nach Verlassen der Reaktionszone wird die Produktschmelze möglichst rasch, beispielsweise mit Hilfe eines Kühlbandes, abgekühlt und das uretdiongruppenhaltige Verfahrensprodukt nach üblichen aus der Pulverlacktechnologie bekannten Methoden, beispielsweise durch Schuppen oder Pastillieren, konfektioniert.

[0047] Aufgrund der kurzen Verweilzeit (geringe thermische Belastung) im statischen Mischer tritt beim erfindungsgemäßen Verfahren nur minimale Uretdionspaltung auf. In Abhängigkeit vom gewählten Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen werden unter den genannten Bedingungen uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 1,8 bis 8,0, vorzugsweise von 2,0 bis 6,0, besonders bevorzugt von 2,0 bis 5,0, mit Gehalten an freien Isocyanatgruppen von 0 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 4,0 Gew.-%, und einem Gehalt an Uretdiongruppen von 3 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 17 Gew.-%, besonders bevorzugt von 7 bis 17 Gew.-%, erhalten, die unterhalb 40°C fest und oberhalb 125°C flüssig sind und insbesondere einen nach der Differential-Thermoanalyse (DTA) bestimmten Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich aufweisen, der innerhalb eines Temperaturbereiches von 40 bis 110°C, besonders bevorzugt innerhalb des Temperaturbereiches von 50 bis 100°C liegt.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht auf sehr einfache Weise in preiswerten Anlagen, die nur geringe Energie-, Wartungs- und Instandhaltungskosten erfordern, eine lösemittelfreie Produktion uretdiongruppenhaltiger Polyadditionsverbindungen.

Dabei lassen sich selbst solche Produkte mit konstanter Qualität herstellen, die aufgrund einer zu hohen Schmelzviskosität und der damit verbundenen mangelnden Rührbarkeit in diskontinuierlichen Verfahren nicht erhalten werden können.

[0049] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren dar. Sie finden insbesondere Verwendung als Vernetzerkomponente in hitzehärtbaren blockierungsmittelfreien PUR-Pulverlacken.

Beispiele

[0050] Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

[0051] Es wird ein statischer Mischer mit Doppelmantelbeheizung bestehend aus einer Mischzone sowie einer Reaktionszone mit einem Gesamtvolumen von 180 ml verwendet. Als Mischelement dient in der Mischzone ein SMX 6-Mischer der Fa. Sulzer (Winterthur, Schweiz) mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 60,5 mm, in der Reaktionszone ein SMXL 20-Mischer der Fa. Sulzer mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 520 mm.

[0052] Die Dosierung der Edukte erfolgt mit Hilfe einer speziell für die Beschickung von statischen Mixern ausgerüsteten zweiköpfigen Kolbendosierpumpe EK2 der Fa. Lewa (Leonberg), bei der beide Pumpenköpfe gleichzeitig ausstoßen.

[0053] Aus einem Vorlagekolben A werden der Mischzone des statischen Mixers pro Stunde 1435 g (6,0 val) eines unter trockenem Stickstoff auf eine Temperatur von 80°C erwärmten uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 17,5 %, einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 und einem Gehalt an Uretdiongruppen (bestimmt durch Heißtitration) von 20,2 % kontinuierlich zudosiert. Die Rohrleitungen zwischen Vorlage A und der Pumpe bzw. Pumpe und statischem Mischer sowie der betreffende Pumpenkopf werden auf eine Temperatur von 98 bis 102°C geheizt.

[0054] Gleichzeitig werden der Mischzone aus einer weiteren Vorlage B pro Stunde 720 g (6,0 val) einer Mischung aus 85,6 Gew.-Teilen eines Polyesterdiols auf Basis von 1,4-Butandiol und ϵ -Caprolacton mit einer OH-Zahl von 427 mg KOH/g, 3,6 Gew.-Teilen 1,4-Butandiol, 10,6 Gew.-Teilen 2-Ethyl-1-hexanol und 0,2 Gew.-Teilen Dibutylzinn(IV)-dilaurat (DBTL) als Katalysator zugeführt. Eine Beheizung von Vorlage, Rohrleitungen und Pumpenkopf ist hier aufgrund der niedrigen Viskosität der Polyolmischung nicht erforderlich.

[0055] Der statische Mischer wird über die gesamte Länge auf eine Manteltemperatur von 108 bis 112°C beheizt. Die mittlere Verweilzeit der Reaktionsschmelze beträgt 5 min. Das Produkt, das den statischen Mischer am Ende der Reaktionszone mit einer Temperatur von ca. 140°C verläßt, wird zum Erkalten auf Bleche geleitet. Man erhält einen blaßgelben Feststoff mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:

0,4 %

Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):

13,6 %

Schmelzpunkt:

98 - 100°C

Glasübergangstemperatur:

58°C

Viskosität (130°C):

ca. 520 Pa · s

Beispiel 2 (Vergleich)

[0056] 1 000 g (4,1 val) des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates aus Beispiel 1 (Vorlage A) werden in einer Rührapparatur unter trockenem Stickstoff auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man unter Rühren innerhalb von 30 min 493 g (4,1 val) des in Beispiel 1 (Vorlage B) beschriebenen, katalysierten Polyolgemisches zu. Bereits während des Zutropfens muß aufgrund der rasch ansteigenden Viskosität der Mischung die Heizbadtemperatur auf 120°C erhöht werden, um die Rührfähigkeit weiterhin zu gewährleisten. Nach 45 min beträgt der NCO-Gehalt der nun hochviskosen Reaktionsmischung 1,8 %, die Heizbadtemperatur muß auf 130°C gesteigert werden. Nach 60 min hat sich der NCO-Gehalt auf 3,5 % erhöht.

[0057] Das Vergleichsbeispiel zeigt, daß das nach dem in Beispiel 1 beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene uretdiongruppenhaltige Polyadditionsprodukt aufgrund seiner hohen Schmelzviskosität in diskontinuierlicher Kesselfahrweise nicht mit einem niedrigen Rest-NCO-Gehalt hergestellt werden kann. Bei längerer Verweilzeit im Reaktor tritt in erheblichem Maße Uretdionspaltung unter Freisetzung von Isocyanatgruppen ein.

Beispiel 3

[0058] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren und in der dort beschriebenen Apparatur wird eine uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung hergestellt. Dazu werden der Mischzone aus Vorlage A pro Stunde 1230 g (5,1 val) des in Beispiel 1 genannten auf 80°C vorgeheizten IPDI-Uretdions und gleichzeitig aus Vorlage B 570 g (5,1 val) eines Polyolgemisches, bestehend aus 60,0 Gew.-Teilen eines Polyesterdiols auf Basis von Adipinsäure und 1,4-Butandiol mit einer OH-Zahl von 120 mg KOH/g, 31,3 Gew.-Teilen 1,4-

Butandiol, 8,5 Gew.-Teilen 2-Ethyl-1-hexanol und 0,2 Gew.-Teilen DBTL, zudosiert.

[0059] Der statische Mischer wird wie in Beispiel 1 beheizt, die mittlere Verweilzeit der Reaktionsschmelze beträgt ca. 6 min. Man erhält einen praktisch farblosen Feststoff mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:

0,6 %

Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):

13,8 %

Schmelzpunkt:

84 - 87°C

Glasübergangstemperatur:

61°C

Viskosität (130°C):

ca. 500 Pa • s

Beispiel 4

[0060] Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren und in der dort beschriebenen Apparatur wird eine uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung hergestellt. Dazu werden der Mischzone aus Vorlage A pro Stunde 1815 g (7,8 val) eines auf 80°C vorgeheizten Polyisocyanatgemisches, bestehend aus 79,7 Gew.-Teilen des in Beispiel 1 genannten uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von IPDI und 20,3 Gew.-Teilen eines Uretdion- und Isocyanatgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 20,6 %, einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,3 und einem Gehalt an Uretdiongruppen (bestimmt durch Heißtitration) von 15,0 %, und gleichzeitig aus Vorlage B 885 g (7,8 val) eines Polyolgemisches, bestehend aus 59,2 Gew.-Teilen eines Polyesterdiols auf Basis von Adipinsäure und Neopentylglykol mit einer OH-Zahl von 224 mg KOH/g, 23,0 Gew.-Teilen 1,4-Butandiol, 17,6 Gew.-Teilen 2-Ethyl-1-hexanol und 0,2 Gew.-Teilen DBTL, zudosiert.

[0061] Der statische Mischer wird wie in Beispiel 1 beheizt, die mittlere Verweilzeit der Reaktionsschmelze beträgt ca. 4 min. Man erhält einen praktisch farblosen Feststoff mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:

0,4 %

Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):

13,6 %

Schmelzpunkt:

93 - 96°C

Glasübergangstemperatur:

50°C

Viskosität (130°C):

ca. 460 Pa • s

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung uretdiongruppenhaltiger Polyadditionsprodukte, die unterhalb von 40°C in fester und oberhalb von 125°C in flüssiger Form vorliegen, durch Umsetzung von

A) Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten einer mittleren Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

B) weiteren Diisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit

C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 - 2000 mit einer (mittleren) Funktionalität von mindestens 2,0 oder Gemischen von Polyolen und gegebenenfalls

D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8:1 bis 0,6:1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem statischen Mischer durchführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate A) solche auf Basis von Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen oder Gemische solcher Polyisocyanate verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate A) solche auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan oder Gemische solcher Polyisocyanate verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyole C) einfache mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, Polyester- oder Polycarbonatpolyole oder beliebige Gemische solcher Polyole verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyole C) einfache Dirole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, Polyester- oder Polycarbonatdirole des Molekularge-

wichtsbereiches 134 bis 1200 oder beliebige Gemische solcher Diöle verwendet.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyole C) Gemische von Polyesterdiölen des Molekulargewichtsbereiches 134 bis 1200 mit bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Polyole C), an einfachen Diölen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300 verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der statische Mischer aus unterschiedlichen, gegebenenfalls getrennt temperierbaren Zonen aufgebaut ist und mindestens aus einer Mischzone und einer sich anschließenden Reaktionszone besteht.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der statische Mischer eine auf eine Temperatur bis zu 140°C geheizte Mischzone und eine sich anschließende, auf eine Temperatur von 60 bis 180°C geheizte Reaktionszone aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 1894

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	EP 0 669 354 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30. August 1995 (1995-08-30) * Seite 2, Zeile 32 - Seite 2, Zeile 41 * * Ansprüche 1,2 *	1-8	C08G18/79 C08G18/80
A,D	EP 0 720 994 A (BAYER AG) 10. Juli 1996 (1996-07-10) * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 2 * * Anspruch 2 *	1-8	
A	EP 0 811 646 A (BAYER AG) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) * Ansprüche 1,13,14 *	1-8	
A,D	EP 0 639 598 A (BAYER AG) 22. Februar 1995 (1995-02-22) * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 6 * * Anspruch 2 *	1-8	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abchlußdatum der Recherche 8. September 2000	Prüfer Heidenhain, R
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 1894

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0669354 A	30-08-1995	DE 4406445 A	31-08-1995
		AT 193029 T	15-06-2000
		CN 1112138 A	22-11-1995
		DE 59409362 D	21-06-2000
		JP 7258378 A	09-10-1995
EP 0720994 A	10-07-1996	DE 19500403 A	11-07-1996
		CA 2166657 A	10-07-1996
		JP 8239446 A	17-09-1996
		US 5596066 A	21-01-1997
EP 0811646 A	10-12-1997	US 5663274 A	02-09-1997
		CA 2205628 A	05-12-1997
		JP 10067841 A	10-03-1998
EP 0639598 A	22-02-1995	DE 4327573 A	23-02-1995
		AT 156155 T	15-08-1997
		AU 678489 B	29-05-1997
		AU 7027294 A	02-03-1995
		CA 2130075 A	18-02-1995
		DE 59403526 D	04-09-1997
		ES 2105439 T	16-10-1997
		JP 7082339 A	28-03-1995
		US 5621064 A	15-04-1997
		ZA 9406157 A	27-03-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK